

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 670 778**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **90 15914**

⑬ Int Cl<sup>5</sup> : C 07 C 39/08, 37/16, 41/30, 43/205

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑭ Date de dépôt : 19.12.90.

⑮ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑱ Inventeur(s) : Gubelmann Michel, Tirel Philippe-Jean  
et Doussain Claude.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 26.06.92 Bulletin 92/26.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

㉑ Titulaire(s) :

㉒ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

㉓ Mandataire : Dutruc-Rosset Marie-Claude.

㉔ Procédé de C-alkylation des diphénols et de leurs monoéthers.

㉕ La présente invention a pour objet un procédé de C-alkylation des diphénols ou de leurs monoéthers. Plus particulièrement, l'invention vise la C-alkylation des diphénols et, notamment, de l'hydroquinone.

Le procédé de l'invention consiste à solubiliser les diphénols ou leurs monoéthers dans un solvant aprotique polaire, puis à vaporiser ledit mélange, et à le mettre en contact à une température comprise entre 350°C et 450°C, avec un oxyde métallique à propriétés basiques, en présence d'un alcool inférieur.

FR 2 670 778 - A1



PROCEDE DE C-ALKYLATION DES DIPHENOLS  
ET DE LEURS MONOETHERS

5 La présente invention a pour objet un procédé de C-alkylation des diphénols ou de leurs monoéthers. Plus particulièrement, l'invention vise la C-alkylation des diphénols et, notamment, de l'hydroquinone.

10 Parmi les alkyl-dihydroxybenzènes, un composé très intéressant est la méthylhydroquinone qui sert à préparer le diacétate de méthylhydroquinone, composé utilisé comme monomère dans la synthèse de polymères thermotropes.

Il existe de nombreuses voies d'accès à la méthylhydroquinone.

Ainsi, on a synthétisé la méthylhydroquinone par hydrolyse du chloro-4 méthyl-2 phénol, en milieu aqueux sodique (US-A 2 041 593).

15 On connaît également un procédé d'hydroxylation de l'ortho-crésol par le peroxyde d'hydrogène dans le fluorure d'hydrogène, en présence de pentafluorure d'antimoine (EP-A 0 041 441).

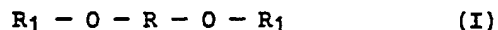
20 On a aussi préconisé de préparer la méthylhydroquinone selon un procédé qui consiste à oxyder l'ortho-crésol par l'oxygène, en présence de chlorure cuivrique dans l'acétonitrile (US-A 4 482 756).

25 Par ailleurs, on a proposé une nouvelle voie d'accès à la méthylhydroquinone (JP-A 58/72530) qui consiste à faire réagir en phase vapeur, l'hydroquinone et le méthanol au contact d'un catalyseur solide choisi parmi l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de chrome. Un exemple de mise en œuvre de ce procédé faisant intervenir un catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  conduit à l'obtention d'un mélange de monométhylhydroquinone (17 %), de diméthylhydroquinone (30 %) et de triméthylhydroquinone (35 %). Le procédé décrit dans JP-A 58/72530 conduit donc de manière prépondérante à la triméthylhydroquinone. Il ne permet donc  
30 pas d'obtenir d'une manière sélective, la méthylhydroquinone.

Un des objectifs de la présente invention est donc de fournir un procédé perfectionné permettant d'effectuer essentiellement une mono C-alkylation des composés phénoliques.

35 Un autre objectif de l'invention est en particulier de fournir un procédé permettant d'obtenir, de manière sélective, la méthylhydroquinone.

La présente invention a pour objet un procédé de C-alkylation des diphénols ou de leurs monoéthers répondant à la formule générale (I) :



5

dans ladite formule (I) :

- R représente un radical carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique ou un radical divalent constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs radicaux carbocycliques aromatiques monocycliques,
- 10 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical cyclohexyle, procédé comprenant la réaction en phase vapeur d'un composé de formule (I) et d'un alcanol inférieur en présence d'un catalyseur solide caractérisé par le fait qu'il consiste :
- 15 - à solubiliser le composé de formule (I) dans un solvant inerte aprotique polaire,
- à vaporiser ledit mélange et à le mettre en contact à une température comprise entre 350°C et 450°C, avec un oxyde métallique à propriétés basiques, en présence d'un alcanol inférieur ; le rapport entre le
- 20 nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de formule (I) étant inférieur ou égal à 4,0.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir une mono C-alkylation de composés phénoliques avec une bonne sélectivité.

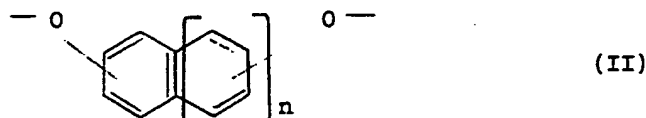
25 Dans le cas de la mise en oeuvre du procédé de l'invention pour la préparation de la méthylhydroquinone, il a été trouvé qu'une bonne sélectivité de la réaction en méthylhydroquinone était obtenue dès lors :

- que l'hydroquinone n'était pas mise directement en contact avec le catalyseur, mais au préalable solubilisée dans un solvant sélectivement
- 30 choisi,
- que le catalyseur de la réaction devait être basique,
- que le rapport molaire méthanol/hydroquinone devait être choisi inférieur ou égal à 4,0,
- et que la température devait être choisie dans une gamme allant de
- 35 350°C à 450°C.

Le procédé de l'invention s'applique tout à fait bien à la C-alkylation de l'hydroquinone, mais il convient pour tous les composés répondant à la formule (I).

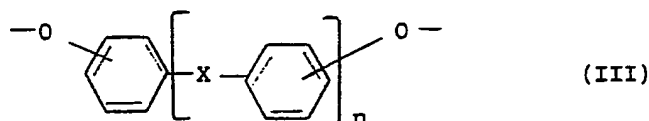
Plus particulièrement, le radical R du composé de formule (I) représente :

- un radical carbocyclique aromatique monocyclique ou polycyclique avec des cycles pouvant former entre eux un système orthocondensé, répondant à la formule (II) :



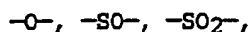
dans ladite formule (II), n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2.

- un radical divalent constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs radicaux carbocycliques aromatiques monocycliques répondant à la formule (III) :



dans ladite formule (III), n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et X représente :

- . un lien valentiel,
- . un radical alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthylène,
- . un des groupes suivants :



Dans les formules (I), (II), (III), R<sub>1</sub> représente préférentiellement un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle ou cyclohexyle.

Le procédé de l'invention s'applique tout à fait bien aux di-phénols. Par conséquent, R<sub>1</sub> représente encore plus préférentiellement un atome d'hydrogène.

Comme exemples de composés de formule (I), on peut mentionner l'hydroquinone, le pyrocatechol et le résorcinol et leurs monoéthers méthyliques, éthyliques, isopropyliques ou cyclohexyliques.

On peut également citer les composés suivants :

- le dihydroxy-1,2 naphthalène

- le dihydroxy-1,4 naphthalène
- le dihydroxy-1,5 naphthalène
- le dihydroxy-2,3 naphthalène
- le dihydroxy-2,6 naphthalène
- 5 - le dihydroxy-2,7 naphthalène
- le dihydroxy-4,4' biphenyle
- le bis(hydroxy-4) phénylméthane
- le bis(hydroxy-4) phénylsulfone
- le bis(hydroxy-4) phénylsulfoxyde
- 10 - le bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on utilisera le terme "diphénol" pour désigner tous les composés de formule (I), y compris les formes éther.

15 Par "alcanol inférieur", on entend dans le présent texte des alcanols primaires, secondaires ou tertiaires ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Comme tels alcanols, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le propanol-1, le propanol-2, le butanol-1, le butanol-2 et le méthyl-2 propanol-2.

20 Parmi ces alcanols, le méthanol est plus particulièrement utilisé.

Une première caractéristique du procédé de l'invention est de solubiliser le diphénol dans un solvant aprotique polaire afin de pouvoir vaporiser celui-ci avant d'être en contact avec le lit catalytique.

Il est à noter que le choix du solvant est important et que tout solvant protique polaire ou apolaire est exclu de l'invention.

On fait appel selon l'invention à un solvant aprotique polaire ayant un point d'ébullition élevé supérieur à 80°C et, de préférence, compris entre 80°C et 300°C.

On choisit un solvant qui, de préférence, solubilise également l'alcanol inférieur.

35 A titre de solvants aprotiques polaires susceptibles d'être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer les carboxamides cycliques comme la N-méthylpyrrolidone ; les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile ou le benzonitrile.

Une classe préférée de solvants convenant particulièrement bien à

l'invention sont les éthers et, plus précisément, les éthers diméthyl-  
liques dérivant de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène tels  
que le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou diméthoxy-1,2 éthane), le  
diméthyléther du diéthylèneglycol (ou diméthoxy-1,5 oxa-3 pentane), le  
5 diméthoxy-1,8 dioxo-3,6 octane, le diméthoxy-1,11 trioxa-3,6,9 undécane,  
le diméthoxy-1,2 méthyl-1 éthane, le diméthoxy-1,5 diméthyl-1,4 oxa-3  
pentane, le diméthoxy-1,7 diméthyl-1,4 dioxo-3,6 octane.

On peut également utiliser plusieurs solvants.

10 Parmi tous les solvants précités, le diméthyléther de l'éthylène-  
glycol et le diméthyléther du diéthylèneglycol sont préférés.

La quantité de diphénol solubilisé dans le solvant est généra-  
lement telle que le rapport molaire diphénol/solvant soit compris entre  
0,2 et 1,0 et, de préférence, entre 0,5 et 1,0.

15 La présence d'eau dans le solvant réactionnel n'est pas à  
exclure. On peut tolérer de l'eau jusqu'à une quantité qui, de préfé-  
rence, ne dépasse pas celle du solvant aprotique polaire.

Une autre caractéristique du procédé de l'invention réside dans  
le choix du catalyseur qui est un oxyde métallique à propriétés  
basiques.

20 Afin de déterminer si un oxyde métallique possède des propriétés  
basiques, on peut le soumettre au test mis au point par M. R.M. DESSAU  
de la Société MOBIL (8th International Zeolite Conference, July 10-14,  
1989) publié dans RECENT RESEARCH REPORTS de J.C. JANSEN, L. MOSCOU et  
M.F. POST...

25 Le principe du test consiste à effectuer la cyclization de  
l'acétonylacétone (hexadione-2,5) entre 250°C et 350°C mise en contact  
avec le catalyseur solide à tester.

Si le catalyseur possède des propriétés acides, le produit de la  
réaction est le diméthyl-2,5 furane.

30 Si le catalyseur a des propriétés basiques, il se forme alors de  
la méthyl-3 cyclopenténone.

D'un point de vue pratique, la réaction est conduite sous  
atmosphère d'azote et l'acétonylacétone est envoyée à la vitesse de 2,0  
à 2,4 ml/heure sur 0,5 à 1 g de catalyseur.

35 Le catalyseur convenant à l'invention doit donc lorsqu'il est  
soumis à ce test, conduire à la formation de méthyl-2 cyclopenténone.

Comme exemples de catalyseurs à propriétés basiques, on peut citer notamment l'oxyde de magnésium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc, l'oxyde de chrome, l'oxyde d'aluminium (alumine basique).

5 Une autre caractéristique du procédé de l'invention est le rapport molaire alcanol inférieur/diphénol qui doit être inférieur ou égal à 4,0 et, de préférence, compris entre 2,5 et 4,0.

Il a été trouvé selon l'invention que le rapport molaire alcanol inférieur/diphénol avait une influence critique sur la sélectivité de la  
10 réaction et qu'il existait un rapport optimum au-delà duquel on favorisait les di- et polyalkylations du diphénol.

Enfin, une autre caractéristique du procédé de l'invention est le choix de la température entre 350°C et 450°C.

La température apparaît être un paramètre critique.

15 Lorsque la température est supérieure à 450°C, on observe une dégradation des produits obtenus. Si elle devient inférieure à 350°C, on constate une faible activité catalytique et l'on observe des réactions secondaires de O-alkylation.

Conformément au procédé de l'invention, le diphénol en solution  
20 dans le solvant aprotique polaire est vaporisé et mis en contact avec le catalyseur. L'alcanol inférieur peut être introduit en même temps que le diphénol ou séparément.

Le temps de contact avec le catalyseur peut s'exprimer par le rapport entre le débit global (en volume/unité de temps) et le volume du  
25 catalyseur, à la température de réaction.

Le temps de contact est de l'ordre de 0,1 seconde à 4 secondes et, de préférence, entre 2,0 et 2,5 secondes.

On peut également utiliser la notion de productivité qui s'exprime par la quantité pondérale de réactif introduite par poids de  
30 catalyseur par unité de temps.

La réaction est habituellement conduite en continu dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

Le catalyseur peut se présenter sous différentes formes : poudre, notamment dans les essais de laboratoire, ou produits mis en forme tels  
35 que granulés (par exemple des cylindres) billes, pastilles ou monolithes (blocs en forme de nid d'abeilles) qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu.

Le diphénol est vaporisé avec d'être mis en contact avec le lit catalytique. L'alcanol inférieur et éventuellement de l'eau peuvent être aussi mélangés avec le diphénol en solution dans le solvant organique.

5 La solution obtenue qui est limpide est alors injectée sur le lit catalytique maintenu à la température réactionnelle.

Il est également possible d'introduire l'alcanol inférieur séparément et donc d'amener simultanément et en parallèle sur le lit catalytique, le diphénol en solution organique et l'alcanol inférieur.

10 Il est généralement intéressant d'utiliser un gaz vecteur inerte comme l'azote, pour faciliter le transfert des réactifs dans le réacteur. Dans certains cas, le remplacement de l'azote par l'hydrogène est avantageux.

En fin de réaction, on récupère le diphénol mono-C-alkylé selon les techniques classiques de séparation, notamment par distillation sous 15 pression réduite entre 1 mm (133,322 Pa) et 100 mm de mercure (13332,2 Pa).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

20 Les essais ont été réalisés dans un réacteur tubulaire vertical en verre Pyrex, de 15 mm de diamètre intérieur et de 20 cm<sup>3</sup> de volume intérieur, équipé à sa partie supérieure d'une entrée latérale pour l'alimentation des fluides liquides et d'une entrée pour l'alimentation centrale des fluides gazeux, d'une gaine centrale de 5 mm de diamètre intérieur pour recevoir les thermocouples.

25 Le réacteur est muni à sa partie inférieure d'un disque en verre fritté, permettant de soutenir le catalyseur tout en laissant passer les fluides.

Il est également muni de moyens de chauffage du lit catalytique.

30 Avant de détailler les exemples, on précisera le protocole opératoire utilisé.

Dans le réacteur tel que précédemment décrit, on charge 5 cm<sup>3</sup> de catalyseur qui présente une granulométrie allant de 0,8 à 1,25 mm.

35 On chauffe le lit catalytique à 440°C pendant 60 minutes, puis, tout en maintenant la température de 440°C, on injecte une solution d'hydroquinone en solution dans du méthanol aqueux ou dans un mélange méthanol-eau-solvant.

On introduit également de l'azote, comme gaz vecteur.



Les rapports molaires et les débits d'alimentation sont rappelés dans les tableaux récapitulatifs I et II.

On définit par "WHSV", la quantité d'hydroquinone introduite par rapport au poids de catalyseur et par unité de temps exprimée en heures.

5 On opère ainsi pendant 30 minutes pour établir le régime de l'appareil, puis pendant les 60 minutes suivantes, le mélange réactionnel sortant du réacteur est piégé et le mélange obtenu pendant ces 60 minutes est analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Dans les exemples, les abréviations suivantes signifient :

- 10 - HQ = hydroquinone  
 - produits C-alkylés :  
   . MeHQ = méthylhydroquinone  
   . Me<sub>2</sub>HQ = diméthylhydroquinone

15 
$$\text{Conversion} = \frac{\text{nombre de moles d'hydroquinone transformées}}{\text{nombre de moles d'hydroquinone introduites}} \%$$

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{nombre de moles de produit C-alkylé formées}}{\text{nombre de moles d'hydroquinone transformées}} \%$$

20

#### EXEMPLES 1 A 4

Dans ces exemples, on effectue la méthylation de l'hydroquinone qui est solubilisée dans un mélange méthanol-diméthyléther de l'éthylène-glycol (monoglyme) - eau.

25

Les catalyseurs mis en oeuvre sont :

- l'oxyde de cuivre (exemple 1)
- l'oxyde de zinc (exemple 2)
- l'oxyde de magnésium (exemple 3)
- l'oxyde de chrome (exemple 4)

30

Les conditions opératoires et les résultats sont consignés dans le tableau suivant I :

35

TABLEAU I

Référence Exemple	Catalyseur	HQ introduite (g/h)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Rapports molaires HQ/MeOH/Monoglyme/ H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	Conversion HQ (%)	Sélectivité MeHQ (%)	Sélectivité Me <sub>2</sub> HQ (%)	Sélectivité MeHQ+Me <sub>2</sub> HQ (%)
Exemple 1	Oxyde de cuivre	0,86	0,13	1/4/2/1/8	51,44	29,91	9,40	39,31
Exemple 2	Oxyde de zinc	0,96	0,18	1/4/2/1/8	54,25	30,02	10,30	40,32
Exemple 3	Oxyde de magnésium	0,97	0,42	1/4/2/1/8	62,43	39,70	19,05	58,75
Exemple 4	Oxyde de chrome	0,97	0,35	1/4/2/1/8	60,10	41,08	22,50	63,58

EXEMPLES 5 A 10Essais comparatifs A et B

Dans la série d'exemples qui suit, on effectue la méthylation de l'hydroquinone, en présence d'oxyde de chrome.

5 Le solvant utilisé est dans tous les exemples, le diméthyléther de l'éthylèneglycol, à l'exception de l'exemple 6 où il s'agit du diméthyléther du diéthylèneglycol et de l'essai comparatif B où il n'y a pas de solvant aprotique polaire.

10 Le mode opératoire utilisé est celui donné précédemment à l'exception des exemples 7 et 8 où le catalyseur est soumis avant l'injection des réactifs, à un conditionnement préalable par mise en contact de celui-ci avec une solution d'hydroquinone dans le diméthyléther de l'éthylèneglycol, à 400°C pendant 60 minutes suivi d'un maintien à cette température, pendant 30 minutes sous atmosphère d'azote.

15 On introduit ensuite les réactifs (hydroquinone, méthanol, diméthyléther de l'éthylèneglycol, eau) dans les proportions indiquées dans le tableau II.

Le mélange réactionnel sortant du réacteur est piégé et le mélange obtenu pendant 60 minutes est analysé (exemple 7).

20 On poursuit toujours l'addition des réactifs et le mélange réactionnel piégé au bout de 60 minutes encore, est à nouveau analysé (exemple 8).

A titre comparatif, deux essais sont conduits : l'un (essai A) où il n'y a pas de méthanol et l'autre (essai B) la quantité de méthanol utilisée est minimale pour solubiliser l'hydroquinone et le solvant aprotique polaire est supprimé.

25 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

30

35

TABLEAU II

Référence Exemple	Catalyseur	HQ introduite (g/h)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Rapports molaires HQ/MeOH/Solvant/ H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	Conversion HQ	Sélectivité MeHQ	Sélectivité Me <sub>2</sub> HQ	Sélectivité MeHQ+Me <sub>2</sub> HQ
Exemple 5	Oxyde de chrome	0,97	0,35	1/4/2/1/8	60,10	41,08	22,50	63,58
Exemple 6	Oxyde de chrome	1,09	0,39	1/4/2/1/8	61,20	38,70	18,80	57,50
Exemple 7	Oxyde de chrome	0,97	0,35	1/4/2/1/8	64,43	43,15	26,00	69,15
Exemple 8	Oxyde de chrome	0,97	0,35	1/4/2/1/8	55,50	53,22	25,60	78,82
Exemple 9	Oxyde de chrome	1,29	0,46	1/2,5/2/1/6,5	50,70	49,12	17,50	66,62
Exemple 10	Oxyde de chrome	0,97	0,69	1/4/2/1/8	53,00	33,80	12,70	46,50
Essai comparatif A	Oxyde de chrome	1,06	0,37	1/0/2/1/4	20,00	11,00	2,00	13,00
Essai comparatif B	Oxyde de chrome	0,86	0,31	1/8/0/1/10	86,80	21,81	27,30	49,11

Il ressort de l'examen du tableau II que, seules les conditions définies par la présente invention permettent d'obtenir une mono-C-méthylation de l'hydroquinone avec une bonne sélectivité.

5

10

15

20

25

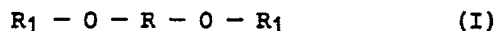
30

35

Revendications

1 - Procédé de C-alkylation des diphénols ou de leurs monoéthers répondant à la formule générale (I) :

5



dans ladite formule (I) :

- R représente un radical carbocyclique aromatique, monocyclique ou polycyclique ou un radical divalent constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs radicaux carbocycliques aromatiques monocycliques,

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical cyclohexyle, procédé comprenant la réaction en phase vapeur d'un composé de formule (I) et d'un alcanol inférieur en présence d'un catalyseur solide, caractérisé par le fait qu'il consiste :

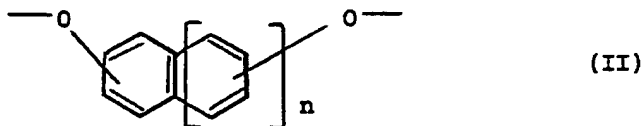
- à solubiliser le composé de formule (I) dans un solvant inerte aprotique polaire,

- à vaporiser ledit mélange et à le mettre en contact à une température comprise entre 350°C et 450°C, avec un oxyde métallique à propriétés basiques, en présence d'un alcanol inférieur ; le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles de composé de formule (I) étant inférieur ou égal à 4,0.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le composé de formule (I) répond à la formule (I) dans laquelle R représente :

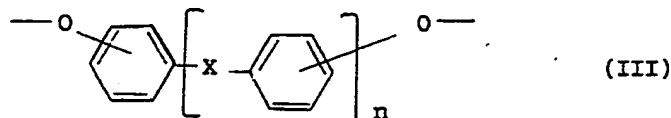
- un radical carbocyclique aromatique monocyclique ou polycyclique avec des cycles pouvant former entre eux un système orthocondensé, répondant à la formule (II) :

30



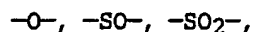
35 dans ladite formule (II), n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2.

- un radical divalent constitué par un enchaînement de deux ou plusieurs radicaux carbocycliques aromatiques monocycliques répondant à la formule (III) :



5 dans ladite formule (III), n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et X représente :

- . un lien valentiel,
- . un radical alkylène ou alkyldène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un radical méthylène,
- 10 . un des groupes suivants :



3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé de formule (I) répond à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle  
15 ou cyclohexyle.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé de formule (I) est l'hydroquinone, le pyrocatechol et le résorcinol et leurs monoéthers méthyliques, éthyliques, isopropyliques ou cyclohexyliques, le dihydroxy-1,2 naphtalène, le dihydroxy-1,4  
20 naphtalène, le dihydroxy-1,5 naphtalène, le dihydroxy-2,3 naphtalène, le dihydroxy-2,6 naphtalène, le dihydroxy-2,7 naphtalène, le dihydroxy-4,4' biphényle, le bis(hydroxy-4) phénylméthane, le bis(hydroxy-4) phényl-sulfone, le bis(hydroxy-4) phénylsulfoxyde, le bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

25 5 - Procédé selon l'une des revendication 1 à 4 caractérisé par le fait que l'alcanol inférieur est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol-1, le propanol-2, le butanol-1, le butanol-2 et le méthyl-2 propanol-2.

30 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'oxyde métallique est choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de zinc, l'oxyde de chrome, l'oxyde d'aluminium (alumine basique).

35 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que le solvant aprotique polaire est un carboxamide cyclique ou un nitrile aliphatique ou aromatique.

- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que le solvant aprotique polaire est choisi parmi les éthers diméthyliques dérivant de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène tels que le diméthyléther de l'éthylèneglycol, le diméthyléther du diéthylèneglycol, le diméthoxy-1,8 dioxo-3,6 octane, le diméthoxy-1,11 trioxa-3,6,9 undécane, le diméthoxy-1,2 méthyl-1 éthane, le diméthoxy-1,5 diméthyl-1,4 oxa-3 pentane, le diméthoxy-1,7 diméthyl-1,4 dioxo-3,6 octane.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que le rapport molaire composé de formule (I)/solvant est compris entre 0,2 et 1,0 et, de préférence, entre 0,5 et 1,0.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que le rapport molaire alcanol inférieur/diphénol est compris entre 2,5 et 4,0.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la réaction est conduite en continu dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.
- 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que le mélange formé du composé de formule (I), de l'alcanol inférieur et éventuellement d'eau en solution dans le solvant aprotique polaire, est vaporisé, puis mis en contact avec le lit catalytique.
- 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que le composé de formule (I) en solution dans le solvant aprotique polaire est vaporisé puis mis en contact avec le lit catalytique ; l'alcanol inférieur étant introduit séparément.
- 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que le temps de contact avec le catalyseur est compris entre 0,1 seconde et 4 secondes et, de préférence, entre 2,0 et 2,5 secondes.
- 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'on utilise un gaz vecteur soit inerte comme l'azote, soit l'hydrogène, pour faciliter le transfert des réactifs dans le réacteur.
- 16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé par le fait que le diphénol ou le monoéther de diphénol de formule (I) est l'hydroquinone, le pyrocatechol, le résorcinol ou leurs monoéthers méthyliques, éthyliques isopropyliques ou cyclohexyliques.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9015914  
FA 450383

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 208 988 (BASF) * Revendications 1,7 *	1,6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 13, 28 septembre 1981, page 653, abrégé no. 115033s, Columbus, Ohio, US; & JP-A-81 43 229 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 18-09-1979	1,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 C 37/00 C 07 C 39/00
Date d'achèvement de la recherche 21-08-1991		Examineur KLAG M.J.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		